Über Abkömmlinge des 2-Methyl-anthrachinons und des Anthraflavons

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Emil A. Merz

aus Basel und Luzern

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1929

Über Abkömmlinge des 2-Methyl-anthrachinons und des Anthraflavons

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Emil A. Merz

aus Basel und Luzern

Meinen lieben Eltern gewidmet

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1929

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Rupe.*

Basel, den 30. Oktober 1929.

Prof. Dr. *G. Senn,*
Dekan.

Herrn *Emil A. Merz* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 30. Oktober 1929 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 30. Oktober 1929 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XII, Fasciculus Primus.

Über Derivate des 2-Methyl-anthrachinons und des Anthraflavons.

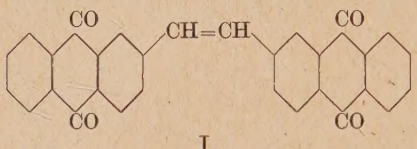
Die vorliegende Arbeit verfolgt den Zweck, die Kenntnisse über Derivate des 2-Methyl-anthrachinons[1]) zu erweitern und deren Überführbarkeit in substituierte Anthraflavone zu prüfen.

Unter Anthraflavon versteht man das symmetrische Di-anthrachinonyl-äthylen oder Di-phtaloyl-stilben (Formel I). Es wurde im Jahre 1905 von *M. H. Isler (B.A.S.F.)* entdeckt[2]), als er auf 2-Methylanthrachinon oder 2-Dichlormethyl-anthrachinon alko-

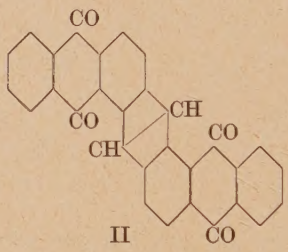
[1]) Wichtigste neuere Arbeiten: *Ullmann* und *Klingenberg*, B. **46**, 712 (1913); Diss. *Klingenberg*, Berlin 1912; *R. Eder* und Mitarbeiter, Helv. **5**, 3 (1922); **6**, 419, 966 (1923); **7**, 341 (1924); **8**, 126, 140 (1925); **9**, 51, 676, 679 (1926); *A. Locher* und *H. E. Fierz*, Helv. **10**, 642 (1927); Diss. *Locher*, E. T. H. Zürich 1925. Ältere Lit. *Beilstein*, IV. Aufl. **7**, 809.

[2]) D. R. P. 199 751, Frdl. **9**, 794.

holische Kalilauge in Gegenwart eines Oxydationsmittels wie Salpeter oder Bleioxyd wirken liess. Die ursprünglich angenommene Formel eines Di-phtaloyl-anthracens (Formel II) musste 1913 zugunsten der Formel I aufgegeben werden[1]), da durch Oxydation kein Di-phtaloyl-anthrachinon, sondern nur Anthrachinon-2-carbonsäure erhalten wurde. Auch wurden weitere Darstellungsmethoden gefunden, welche für eine Äthylenstruktur sprachen. So kochten *Hepp* und seine Höchster Mitarbeiter 2-Dibrommethyl-anthrachinon mit Naturkupfer C in Nitrobenzol und erhielten glatt Anthraflavon[2]). Eine weitere Methode fanden sie anlehnend an eine Arbeit von *Finkelstein*[3]) durch Einwirkung von Natriumjodid in Aceton; falls hierbei Körper mit zwei Halogenatomen am gleichen Kohlenstoffatom verwendet werden, entsteht in der Regel unter Abspaltung von Jod ein Äthylenderivat, im vorliegenden Fall aus Dibrommethyl-anthrachinon das Anthraflavon. *Ullmann* und *Klingenberg* kamen noch auf einem weiteren Wege zum Ziel; sie erhitzten 2-Dibrommethyl-anthrachinon in Diäthylanilin rasch zum Kochen und erhielten auch auf diesem Wege reines Anthraflavon. Damit war die Struktur des letzteren als Dianthrachinonyl-äthylen gesichert.



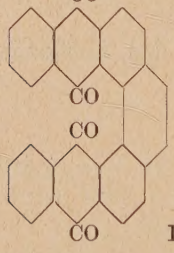
I



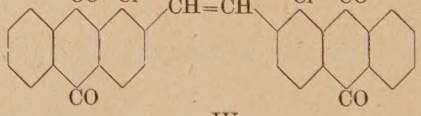
II

Die Äthylenbrücke ist wohl auch die Ursache der verhältnismässig geringen Lichtechtheit. Diese wurde zwar in der ersten Patentschrift als gut bezeichnet, doch schon von *R. Bohn* als schlecht erkannt, obwohl durch Mischen mit Indanthrenblau ein echtes und schönes Küpengrün erhalten wird.

Kurz darauf wurden auch substituierte Anthraflavone dargestellt. *Hepp, Uhlenhuth* und *Römer* erhielten das 1,1′-Dichlor-anthraflavon (IV) nach der Natriumjodid-methode. Dieselbe Darstellungsmethode benutzt das D. R. P. 260 662 *(Höchst)*[4]) zur Gewinnung des 1,1′-Dibrom-anthraflavons und des Di-phtaloyl-phenanthrens (Formel III), letzteres ausgehend vom Tetrabrom-2,2′-dimethyl-1,1′-di-anthrachinonyl.



III



IV

Scholl und *Tritsch*[5]) gelang die Darstellung eines 3,4,3′,4′-Di-benzo-anthraflavons aus 2-Methyl-3,4-benzanthrachinon mittels Alkalischmelze in Gegenwart von Alkohol

---

[1]) *E. Hepp, R. Uhlenhuth* und *F. Römer*, B. **46,** 709 (1913).
[2]) Vergl. D. R. P. 267 546 *(Höchst)*, Frdl. **11,** 709.
[3]) B. **43,** 528 (1910); D. R. P. 230 172 *(Knoll & Co.)*, Frdl. **10,** 1163.
[4]) Frdl. **9,** 709.
[5]) M. **32,** 997 (1911).

und Kaliumacetat. Mittels der Kupfermethode konnten noch β-Halogenprodukte gewonnen werden, da die β-ständigen Halogen-atome weniger reaktionsfähig sind, nämlich das 3,3′-Dichlor-anthraflavon[1]) und ein 6,6′- bezw. 7,7′-Dichlor-anthraflavon[2]).

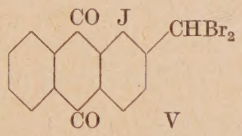
1. Über 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon, 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinon und Versuche zur Darstellung stickstoffhaltiger Anthraflavone.

Im Anschluss an die bekannten Halogen-anthraflavone wäre auch das 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon zur Synthese von *nitrierten*[3]) Anthraflavonen von Interesse gewesen, die in Form von weiteren Umwandlungsprodukten (Amino-und Benzoylamino-verbindungen) Beachtung verdienten.

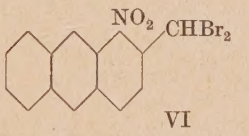
Versucht man Anthraflavon direkt zu nitrieren, so erhält man unter milden Bedingungen keine Einwirkung, bei stärkerer Behandlung Aufspaltung zu Anthrachinon-carbonsäure. Diese Beobachtung wurde schon von *Ullmann* und *Klingenberg* gemacht, welche allerdings auf eine direkte Oxydation hinzielten und daher chromsäure-haltige Salpetersäure verwendeten. Doch gaben auch unsere Versuche mit festem Salpeter und konzentrierter Schwefelsäure, welche mehr den in der Anthrachinon-gruppe üblichen Nitrierungsbedingungen entsprechen, dasselbe Ergebnis.

Weiterhin versuchten wir über das 1,1′-Dichlor-anthraflavon[4]) (Formel IV) mittels Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver im Einschmelzrohr[5]), mit p-Toluolsulfamid[6]) in hochsiedenden Lösungsmitteln in Gegenwart von Kupferacetat und Natriumacetat, sowie mit kochendem p-Toluidin direkt zu Aminen oder substituierten Aminen der Anthraflavonreihe zu gelangen. Im ersteren Falle (mit Ammoniak) trat Verharzung ein, in den beiden letzteren Fällen fand keine Reaktion statt.

Da Jod-derivate meist reaktionsfähiger sind als Chlorderivate, wurde die Synthese des noch unbekannten 1,1-Dijod-anthraflavons (analog Formel IV mit Jod anstatt Chlor) versucht. Aus 1-Jod-2-methyl-anthrachinon[7]) stellten wir durch Bromierung das noch unbekannte 1-Jod-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel V)[8]) dar und kochten



V



VI

es 24 Stunden mit Natriumjodid in Aceton. Hierbei trat aber keine nennenswerte Reaktion ein, woraus hervorgeht, dass die ortho-ständigen Jodatome, wohl infolge ihrer grösseren Raumerfüllung, einen stärker behindernden Einfluss auf die Anthraflavon-bildung ausüben als die Chloratome. Auch beim Kochen in Diäthyl-anilin findet keine Reaktion statt, und die an sich wirksame Kupfer-methode kommt hier nicht in Betracht, da durch Mitreagieren der Jodatome Di-phtaloyl-phenanthren (Formel III) entstehen müsste.

---

[1]) *F. Ullmann* und *J. Ch. Dasgupta*, B. **47**, 560 (1914).

[2]) D. R. P. 267 546, Frdl. **11**, 709.

[3]) Über die Annahme eines — anscheinend wenig beständigen — Dinitro-anthraflavons bei der Umwandlung des 1-Nitro-2-brommethyl-anthrachinons in hochsiedenden Lösungsmitteln vergl. *A. Locher* und *H. E. Fierz*, Helv. **10**, 662 (1927).

[4]) *Hepp*, *Uhlenhuth* und *Römer*, B. **46**, 711 (1913).

[5]) Vergl. *Ullmann* und *Bincer*, B. **49**, 747 (1916).

[6]) *Ullmann* und *Fodor*, A. **380**, 317 (1911).

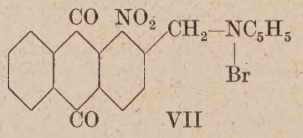
[7]) *R. Scholl*, B. **40**, 1696 (1907).

[8]) Daneben entsteht 1-Jod-2-monobrommethyl-anthrachinon, das sich durch seine wasserlösliche Pyridinverbindung vom Dibrom-derivat abtrennen lässt (vergl. weiter unten).

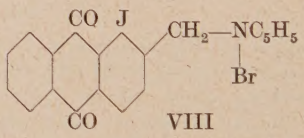
Da also die nachträgliche Einführung von Stickstoff in fertiges Anthraflavon bezw. seine Derivate nicht gelang, gingen weitere Versuche von bereits nitriertem Ausgangsmaterial, dem 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel VI) aus, doch trat dieses weder mit Naturkupfer C in Nitrobenzol noch mit Natriumjodid-Aceton in Reaktion. Es reagierte auch nicht wesentlich, abgesehen von geringer Verschmierung, mit Natriumäthylat in Alkohol[1]), während es mit methylalkoholischer Kalilauge weitgehend verharzte. Mit siedendem Diäthyl-anilin kam wohl eine Reaktion zustande, denn Spuren eines in organischen Lösungsmitteln wie auch in konzentrierter Schwefelsäure unlöslichen, aber violett verküpbaren Körpers liessen sich isolieren; die Hauptmenge wurde jedoch anscheinend unter Reduktion verharzt, wobei das Diäthyl-anilin zu einem dem Äthylviolett[2]) ähnlichen Triphenylmethan-farbstoff oxydiert wurde.

Das Verhalten des 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinons (VI) gegen Pyridin verdient dagegen eine Besprechung. Erwärmt man nämlich rohes Nitro-dibrommethyl-anthrachinon mit Pyridin, so erhält man zum Teil eine wasserlösliche Pyridinium-verbindung der Zusammensetzung $C_{15}H_8O_4NBr$, C_5H_5N, die sich aber von dem im Rohprodukt fast immer vorhandenen Monobrom-derivat ableitet, da reinstes Nitro-dibrommethyl-anthrachinon die Reaktion nicht gibt. Dafür entsteht die wasserlösliche Verbindung quantitativ beim Behandeln von 1-Nitro-2-monobrommethyl-anthrachinon mit Pyridin. Sie hat ohne Zweifel die Struktur eines Pyridiniumbromids der Formel VII und gehört damit in eine Körperklasse, welche in der Anthrachinon-reihe noch nicht dargestellt zu sein scheint.

Wie zu erwarten, ist das Brom in diesem (1-Nitro-2-anthrachinonyl-methyl)-pyridinium-bromid als Ion durch andere Reste ersetzbar. Durch Einwirkung von entsprechenden Salzen auf seine wässrige Lösung wurden das Jodid, Rhodanid, Nitrat, Chlorat, Cyanid, Ferrocyanid und Pikrat als schön krystallisierte Niederschläge erhalten. Am schwersten löslich ist das Pikrat. Weitere Umsetzungen sollen noch geprüft werden.



VII



VIII

Die Pyridin-reaktion wurde auch beim rohen Bromierungsprodukt des 1-Jod-2-methyl-anthrachinons festgestellt und wird auch hier durch Beimengung von Monobrom-derivat ermöglicht (Formel VIII). In andern Fällen, bei den rohen Bromierungsprodukten aus 4-Chlor-, 4-Brom-, 1,4-Dichlor-, 5,6,7,8-Tetrachlor-2-methyl-anthrachinon wurde keine Reaktion mit Pyridin festgestellt. Dies beruht offenbar auf der glatteren Bromierung zur Dibrommethylstufe, welche ja die Reaktion nicht zeigt. Die bei milderer Bromierung zu erwartenden Monobrommethyl-derivate werden wahrscheinlich auch hier die Pyridin-reaktion geben.

[1]) Vergl. *Kliegl* und *Haas*, B. **44**, 1209 (1911).

[2]) *G. Schultz*, Farbstofftabellen, No. 516 (VI. Auflage).

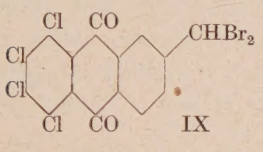
Für die vorliegende Arbeit hat diese Reaktion das Interesse, dass sie eine Trennung roher Bromierungsgemische ermöglicht. Wenn man z. B. ein Gemisch von Mono- und Dibrommethyl-derivat des Nitro-methyl-anthrachinons mit warmem Pyridin und anschliessend mit Wasser behandelt, so bleibt reines 1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinon zurück. Eine Trennung durch Umkrystallisieren ist dagegen sehr umständlich.

Das bromfreie 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon reagiert nicht mit Benzaldehyd[1]) oder p-Nitroso-dimethylanilin[2]); überhaupt scheint es, dass die orthoständige Nitrogruppe auf die Methyl- bezw. Dibrommethyl-gruppe keinen reaktionsfördernden (wie bei o- oder p-Nitrotoluol), sondern eher einen störenden Einfluss hat.

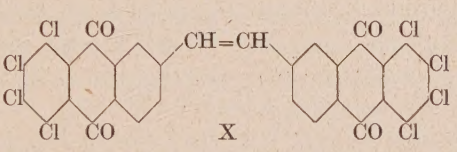
2. *Über 5,6,7,8-Tetrachlor-2-methyl-anthrachinon und Octochlor-anthraflavon.*

Mit Rücksicht auf den störenden Einfluss der Nitrogruppe gingen wir zu einem stickstoff-freien Produkt über, zu dem 5,6,7,8-Tetrachlor-2-methyl-anthrachinon, von welchem ein Anthraflavon bisher nicht beschrieben ist.

Das Tetrachlor-methyl-anthrachinon wurde nach *P. Ruggli* und *E. Brunner*[3]) aus Tetrachlor-phtalsäure-anhydrid und Toluol dargestellt; die Kondensation liefert bekanntlich nur mässige Ausbeuten, doch verläuft die Bromierung zu Tetrachlor-dibrommethyl-anthrachinon (Formel IX) glatt.



IX



X

Letztere Verbindung wird von Natriumjodid in Aceton auch bei 24-stündigem Erwärmen nicht angegriffen, was offenbar auf ihre grosse Schwerlöslichkeit zurückzuführen ist. Dagegen gelang es, durch Erhitzen mit Kupferpulver in Nitrobenzol die beiden Bromatome der Seitenkette zu eliminieren und das 5,6,7,8,5′,6′,7′,8′-Octochlor-anthraflavon (Formel X) in einer Ausbeute von 53% darzustellen. Es ist noch schwerer löslich als das gewöhnliche Anthraflavon.

Bemerkenswert ist, dass bei dieser Reaktion keine Abspaltung α-ständiger Chloratome stattfindet, welche zu Derivaten des Dianthrachinonyls und damit zu sehr hochmolekularen Körpern führen müsste. Dass eine solche Reaktion — wenigstens bei dem isolierten Hauptprodukt der Reaktion — nicht eingetreten ist, geht aus dem intakten Chlorgehalt und dem Ausbleiben der für Di-anthrachinonyle charakteristischen Helianthron-reaktion hervor. Das Octochlor-anthraflavon ist

[1]) Vergl. *Pfeiffer* und *Sergiewskaja*, B. **44**, 1107 (1911).

[2]) Vergl. *Reich* und *Lenz*, Helv. **3**, 144 (1922).

[3]) Helv. **8**, 161, 164 (1925); vergl. auch das frühere franz. Patent 520 542 von *Meister, Lucius* und *Brüning*, C. **1921**, IV. 804.

sehr schwer reduzierbar, es liess sich aber durch Kochen mit alkalischem Hydrosulfit NF verküpen. Baumwolle wird gelb mit schwach grünlichem Stich angefärbt.

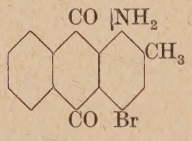
Ersetzt man bei der beschriebenen Anthraflavon-reaktion das Tetrachlor-dibrom-methyl-anthrachinon durch seine 1-Nitro-verbindung, so bleibt beim Erwärmen mit Kupfer und Nitrobenzol trotz erfolgter Lösung die Reaktion aus, indem sich die Nitrogruppe wieder als störend erweist.

Ein Versuch, das Tetrachlor-dibrommethyl-anthrachinon mit Dimethyl-anilin und Zinkchlorid zu einem Analogon des Leuko-malachitgrüns zu kondensieren[1]), ergab nur harzige Produkte, was im vorliegenden Fall wohl auf das Mitreagieren α-ständiger Chloratome zurückzuführen ist.

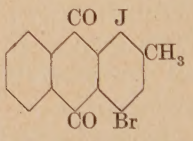
3. Über 4-Brom- und 4-Chlor-2-methyl-anthrachinon.

Ein weiteres Ziel war, ein in der 4-Stellung halogeniertes Anthraflavon zu finden. *G. Heller*[2]) kondensierte die drei isomeren Bromtoluole mit Phtalsäure-anhydrid zu Brom-toluyl-o-benzoesäuren, mit welchen er den Anthrachinon-Ringschluss durchführte; er fand aber das unerwartete Resultat, dass alle drei Bromtoluole ein und dasselbe Produkt, nämlich 3-Brom-2-methyl-anthrachinon (Schmelzpunkt 219 bis 220°) lieferten.

Da das gesuchte 4-Brom-2-methyl-anthrachinon demnach aus m-Brom-toluol nicht gewonnen werden kann, wählten wir einen andern Weg. Nitriert man 2-Methyl-anthrachinon unter bestimmten Bedingungen[3]), so erhält man nach der Reinigungsmethode von *H.E. Fierz*[4]) leicht ein gutes 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon. Dieses wird mit Natriumsulfid zum entsprechenden Amin reduziert[5]); wenn man darauf bei Zimmertemperatur in Eisessig bromiert, so erhält man das rote 1-Amino-4-brom-2-methyl-anthrachinon der Formel XI[6]).



XI



XII

Wird dieses mit Nitrosyl-schwefelsäure diazotiert, so lässt sich die entstehende, in Wasser und verdünnter Schwefelsäure nur mässig lösliche und daher leicht isolierbare Diazoverbindung mit wässrigem Kaliumjodid zu einem Diazojodid umsetzen, das nach einigem Stehen unter Stickstoffentwicklung in die kern-jodierte Verbindung, das bräunlichgelbe 1-Jod-4-brom-2-methyl-anthrachinon übergeht (Formel XII).

---

[1]) Vergl. die Ergebnisse von *Ullmann* und *Klingenberg* beim gewöhnlichen Dibrom-methyl-anthrachinon.

[2]) B. **45**, 792 (1912).

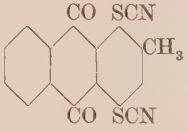
[3]) *A. Locher* und *H. E. Fierz*, Helv. **10**, 642 (1927); frühere Arbeiten: *H. Römer* und *W. Link*, B. **16**, 697 (1883); *R. Eder*, *C. Widmer* und *R. Bütler*, Helv. **7**, 347 (1924).

[4]) D. R. P. 399 741; Frdl. **14**, 895.

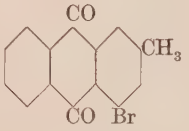
[5]) *Römer* und *Link*, B. **16**, 698 (1883); *R. Scholl*, B. **40**, 1696 (1907).

[6]) *Locher* und *Fierz*, Helv. **10**, 650 (1927).

Analog erhält man durch Verrühren der Diazoverbindung mit wässrigem Kaliumrhodanid ein rotes Diazo-rhodanid, das sich beim Stehen unter Stickstoffabspaltung in die kern-substituierte Verbindung, das olivgrüne 2-Methyl-anthrachinon-1,4-dirhodanid umwandelt (Formel XIII), woraus hervorgeht, dass bei dieser Reaktion auch das 4-ständige Bromatom ausgetauscht worden ist.



XIII

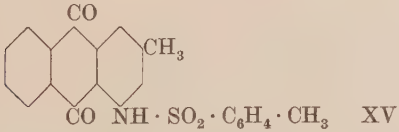


XIV

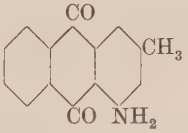
Verkocht man aber das 1-Diazo-2-methyl-4-brom-anthrachinon einige Stunden mit grossen Mengen Alkohol mit oder ohne Cupro-oxyd, so wird die 1-ständige Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt, und man erhält in befriedigender Ausbeute das gesuchte 4-Brom-2-methyl-anthrachinon (Formel XIV), Schmelzpunkt 199—200°.

Zwei Substituenten erster Ordnung stehen hier in m-Stellung, wobei das Halogen in der reaktionsfähigen α-Stellung vorhanden ist und doch nicht in der eventuell störenden Orthostellung zur Methylgruppe; die Stellung ist eindeutig, obwohl die „direkte" Synthese als Konstitutionsbeweis nicht herangezogen werden kann. Von dem von *G. Heller* gefundenen 3-Brom-2-methyl-anthrachinon unterscheidet sich das 4-Brom-2-methyl-anthrachinon ausser dem Schmelzpunkt auch durch die Fähigkeit, sein Brom-atom gegen den p-Toluidorest auszutauschen.

Zum Studium der Umsatzfähigkeit wurden folgende Reaktionen ausgeführt: Um das 4-Amino-derivat zu erhalten, wurde das Brommethyl-anthrachinon (XIV) mit p-Toluolsulfamid in Amylalkohol gekocht, wodurch das 4-Toluolsulfamido-2-methyl-anthrachinon (Formel XV) als schön krystallisierende Substanz erhalten wurde. Durch Erhitzen dieses Produkts mit konz. Schwefelsäure und Ausfällen mit Eis wurde der Toluolsulfo-rest abgespalten und das gesuchte 4-Amino-2-methyl-anthrachinon (Formel XVI) gewonnen, das in braunroten Nädelchen krystallisiert. Durch direkte Einwirkung von Ammoniak auf die Bromverbindung mit oder ohne Katalysator ist es nicht erhältlich.



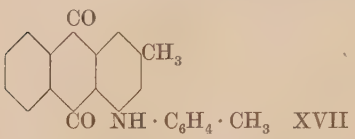
XV



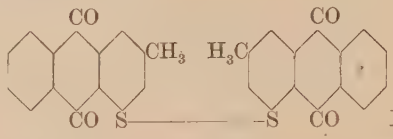
XVI

Durch längeres Kochen von 4-Brom-2-methyl-anthrachinon mit p-Toluidin erhielten wir weiterhin das in violetten Blättchen krystalli-

sierende 4-Toluido-2-methyl-anthrachinon (Formel XVII). Mit Anilin entstehen dagegen nur harzige Produkte.



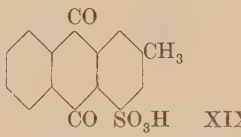
XVII



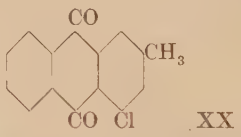
XVIII

Das 4-Brom-2-methyl-anthrachinon liess sich weiterhin unter Benutzung einer von *Ullmann* und *Bincer*[1]) in einem ähnlichen Falle zuerst angewandten Methode über mehrere Zwischenstufen in die analoge Chlorverbindung überführen: Durch Kochen des Brom-methyl-anthrachinons mit alkoholischer Natriumsulfid-lösung wurde zunächst das entsprechende 4-Mercaptan als violette Lösung dargestellt. Eine Isolierung des reinen Mercaptans ist infolge seiner leichten Oxydierbarkeit nicht gut möglich. Durch Einleiten von Luft bei Wasserbad-Temperatur erhält man infolge Oxydation der Mercaptan-gruppe das 2,2′-Dimethyl-di-anthrachinonyl-4,4′-disulfid der Formel XVIII.

Wir oxydierten dann dieses Disulfid mit konz. Salpetersäure zu 2-Methyl-anthrachinon-4-sulfosäure (Formel XIX). Diese lässt sich aus der wässrigen Lösung leicht mit Kaliumchlorid als Kaliumsalz abscheiden, welches aus Wasser in prächtigen schwach gelben Nadeln krystallisiert. Auch das Barium- und Bleisalz eignen sich zur Isolierung der Säure.



XIX



XX

Infolge der leichten Substituierbarkeit der Sulfogruppen in der Anthrachinonreihe liess sich aus der Sulfosäure durch Behandlung mit nascierendem Chlor in reiner Form das gelbe 4-Chlor-2-methyl-anthrachinon (Formel XX) gewinnen.

Ein Versuch, mit nascierendem Brom (Kaliumbromat und Bromwasserstoffsäure) nach dem D. R. P. 205195 von *Bayer & Co.*[2]) wieder zum Ausgangsmaterial (4-Brom-2-methyl-anthrachinon) zurückzukommen, ergab keine Einwirkung. Wir machten den analogen Versuch auch mit der bekannten 1-Sulfosäure des 2-Methyl-anthrachinons, doch fand auch da kein Ersatz der Sulfogruppe durch Brom statt, leicht dagegen durch Chlor. Die Methylgruppe scheint also den Ersatz der Sulfogruppe durch Brom, nicht aber durch Chlor zu erschweren.

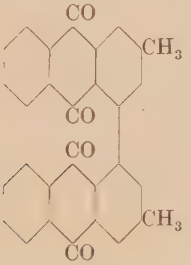
Der Ersatz des Broms im 4-Brom-2-methyl-anthrachinon durch eine Oxygruppe gelang bis jetzt nicht in befriedigender Weise, weder durch saures Verkochen der Diazoverbindung aus 4-Amino-2-methyl-

[1]) B. **49**, 747 (1916). [2]) Frdl. **9**, 673.

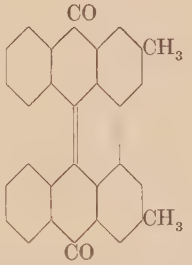
anthrachinon[1]) noch durch Kochen des 4-Brom-2-methyl-anthrachinons mit alkoholischem Kaliumhydroxyd[2]) oder durch Erhitzen mit Borsäure-Schwefelsäure[3]); es waren nur Spuren eines mit violettroter Farbe in Alkali löslichen Körpers zu isolieren.

Aus 4-Amino-2-methyl-anthrachinon war über die Diazoverbindung das Rhodanid nur in schlechter Ausbeute erhältlich.

Nach diesen Versuchen war die Synthese eines neuen Dimethyl-di-anthrachinonyls naheliegend. Zur Synthese von Dianthrachinonylen gibt es mehrere Verfahren: Einwirkung von Kupferpulver auf Anthrachinon-diazosulfate bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid[4]), Verkochen von Anthrachinon-diazosulfaten bei Gegenwart von Cuprochlorid[5]), Einwirkung von Kupferpulver auf in Nitrobenzol gelöste Halogen-anthrachinone[6]) oder Anthrachinon-disulfide[7]). Wir kochten das 4-Brom-2-methyl-anthrachinon mit Naturkupfer C in Nitrobenzol und gewannen so das 2,2′-Dimethyl-4,4′-dianthrachinonyl der Formel XXI. Die Struktur der Verbindung geht aus ihrer Halogenfreiheit und dem hohen Schmelzpunkt hervor, währen die Analyse hier nur wenig aussagt. Doch liegt ein weiterer Strukturbeweis im Gelingen der Helianthronreaktion vor. Löst man nämlich die Substanz in konz. Schwefelsäure, so lässt sie sich mit Naturkupfer C (über das primär zu erwartende Halbanthron als Zwischenstufe) zu einem Dimethyl-helianthron der Formel XXII reduzieren bzw. kondensieren.



XXI



XXII

Dieses Dimethyl-helianthron, das man auch als 3,3′-Dimethyl-meso-benzdianthron bezeichnen kann, löst sich in konz. Schwefelsäure mit der für Helianthrone charakteristischen tiefgrünen Farbe und krystallisiert aus seiner stark fluorescierenden Chloroformlösung in prächtigen orangefarbenen Nadeln, was insofern auffallend ist, als das nicht methylierte meso-Benzdianthron in stahlblauen Nadeln krystallisiert.

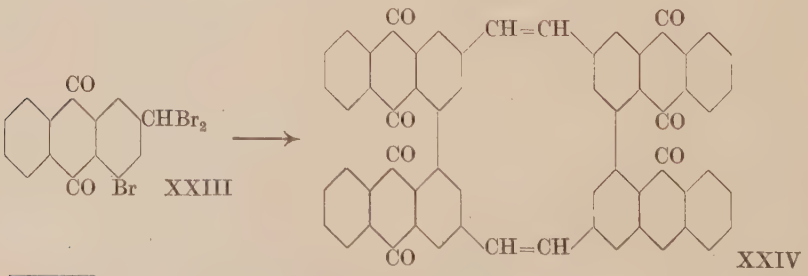
Um weiterhin zu einem Anthraflavonderivat zu gelangen, bromierten wir zunächst das 4-Brom-2-methyl-anthrachinon in Nitro-

[1]) Vergl. *Böttger* und *Petersen*, A. **166**, 151 (1873); *Römer*, B. **16**, 369 (1883).
[2]) Vergl. *Decker* und *Laube*, B. **39**, 112 (1906).
[3]) Vergl. *Ullmann*, B. **52**, 2110 (1919); D. R. P. 203 083 *(Bayer & Co.)*, Frdl. **9**, 681.
[4]) D. R. P. 184 495; Frdl. **9**, 794.
[5]) D. R. P. 215 006; Frdl. **9**, 795.
[6]) *R. Scholl* und *J. Mansfeld*, B. **43**, 1734 (1910).
[7]) D. R. P. 360 419, Frdl. **14**, 852.

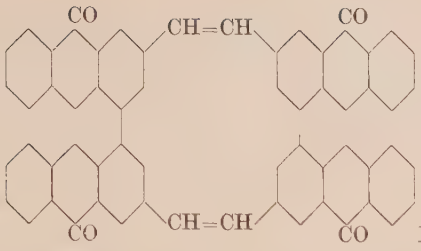
benzol; das so erhaltene 4-Brom-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel XXIII) krystallisiert aus Amylalkohol in prächtigen Blättchen oder Nädelchen.

Einen geeigneten Weg zur Darstellung eines 4,4′-Dibrom-anthraflavons erwarteten wir nun im Umsatz mit Natriumjodid-Aceton zu finden, da hierbei nur das aliphatische Halogen in Reaktion treten kann und nicht das im Kern gebundene. Doch der Versuch zeigte, dass die Bromverbindung wohl infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Aceton kaum reagierte; entsprechend wurde Jod nur in Spuren freigemacht. Leider ist hier kein wirksamer Ersatz des Acetons durch höher siedende Lösungsmittel möglich. Am nächstliegenden wäre das ähnliche Acetophenon oder das Cyclo-hexanon, die beide einen höheren Siedepunkt und damit in der Regel ein besseres Lösungsvermögen, wenigstens für organische Substanzen, haben. Doch geht aus der Literatur[1]) hervor, dass die Löslichkeit des Natriumjodids z. B. in Methyl-äthyl-keton geringer ist als in Aceton und mit zunehmender Temperatur stark abnimmt. Letzteres konnten wir ebenso feststellen an 5- bis 10-proz. Lösungen von Natriumjodid in Cyclohexanon, Acetophenon, Acetylaceton und Acetonyl-aceton. Der Vorteil des höher siedenden Lösungsmittels ist somit nur ein geringer, weil bei Temperatursteigerung, wohl infolge der Zerlegung von Solvaten, das Natriumjodid wieder ausfällt und damit der Reaktion entzogen wird. So blieb als einzige Methode die Anwendung von Kupferpulver mit Nitrobenzol als Lösungsmittel. Das nach dieser Darstellungsweise gewonnene Anthraflavon (Formel XXIV) zeigte aber nur einen ganz untergeordneten Gehalt von Halogen und war durch Auskochen mit Nitrobenzol und Pyridin ganz halogenfrei zu erhalten. Demnach hat nicht nur die Dibrommethyl-gruppe, sondern auch das Kern-halogen reagiert, und die entstehende Substanz muss zugleich der Gruppe der Anthraflavone wie auch der des Di-anthrachinonyls angehören.

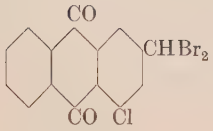
Die Struktur wird durch folgende Tatsachen bestätigt: Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot, typisch für Anthraflavone; ferner gibt es in konz. Schwefelsäure mit Kupferpulver eine tiefgrüne Färbung, die Helianthron-reaktion, welche ein Kennzeichen der α,α'-Dianthrachinonyl-bindung ist. (Übergang in Formel XXV).



[1]) Vergl. *Wadsworth* und *Dawson*, Soc. **1926**, 2784.



XXV



XXVI

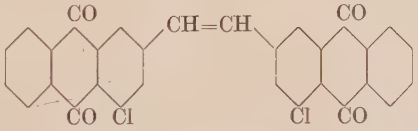
Als Struktur des vorliegenden Anthraflavons werden wir daher wohl Formel XXIV mit Dianthrachinonyl-bindung annehmen müssen; doch ist auch eine höher polymere Struktur durch Reaktion mehrerer Molekeln miteinander möglich, da das Molekulargewicht in Anbetracht der Schwerlöslichkeit nicht bestimmt werden konnte.

Der Farbstoff wird durch alkalisches Hydrosulfit schon bei 40 bis 50° glatt verküpt. Er färbt Baumwolle in bräunlichgelben Tönen an, egalisiert aber schlecht.

Die beschriebenen Versuche zeigen also, dass man mit der Kupfermethode aus 4-Brom-2-dibrommethyl-anthrachinon ein halogenfreies kompliziertes Anthraflavon erhält; im Gegensatz hierzu liess sich ein 4,4′-Dichlor-anthraflavon ohne Schwierigkeit, d. h. ohne Verlust des Kern-Halogens darstellen.

Das aus der 2-Methyl-anthrachinon-4-sulfosäure dargestellte 4-Chlor-2-methyl-anthrachinon (Formel XX) wurde in üblicher Weise in Nitrobenzol bromiert und so das 4-Chlor-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel XXVI) in schönen gelblichen Nädelchen erhalten. Durch kurzes Kochen mit Kupferpulver in Nitrobenzol liess sich daraus das gelbe 4,4′-Dichlor-anthraflavon der Formel XXVII darstellen. Es zeigt in konz. Schwefelsäure die für Anthraflavone charakteristische kirschrote Lösungsfarbe, während das 4-Chlor-2-dibrommethyl-anthrachinon sich darin mit gelber Farbe löst.

Das 4,4′-Dichlor-anthraflavon ist mit alkalischem Hydrosulfit ziemlich leicht verküpbar; Baumwolle wird aus der weinroten Küpe grünstichig gelb angefärbt.



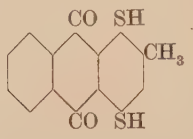
XXVII

4. Über 1,4-Dichlor-2-methyl-anthrachinon.

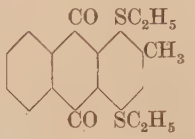
Wie oben erwähnt, konnten wir durch Diazotieren des 1-Amino-2-methyl-4-brom-anthrachinons (Formel XI) und Umsetzung mit Kaliumrhodanid ein halogenfreies Di-rhodanid (XIII) erhalten, ähnlich wie *L. Gattermann*[1]) aus 1-Amino-4-chlor-anthrachinon das 1,4-Di-

[1]) **A. 393,** 166 (1912).

rhodanid erhielt. Behandelt man dieses 2-Methyl-1,4-dirhodanid mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man das Kaliumsalz des noch unbekannten 2-Methyl-1,4-di-mercaptans (2-Methyl-dithio-chinizarins, Formel XXVIII) als blaugrüne Lösung. Dieses Produkt reagiert leicht mit Halogen-alkylen unter Bildung von Thio-äthern.



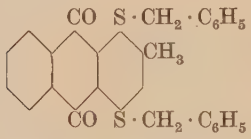
XXVIII



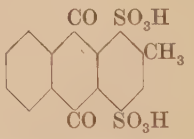
XXIX

So erhielten wir mit Äthylbromid den 2-Methyl-anthrachinon-1,4-dithioäthyl-äther (Formel XXIX) und mit Benzylchlorid den 2-Methyl-anthrachinon-dithiobenzyl-äther (Formel XXX).

Um die beiden Rhodangruppen im Dirhodanid (XIII) durch Sulfogruppen oder Chlor zu ersetzen, hätten wir die schon erwähnte Methode von *Ullmann* und *Bincer* anwenden können. Doch zogen wir es vor, einen etwas kürzeren Weg einzuschlagen und oxydierten die Rhodangruppen mit konz. Salpetersäure direkt zu Sulfogruppen. Dieser etwas ungewöhnliche Weg zur Bildung von Sulfogruppen gelang sehr gut und führte zu der durch direkte Sulfonierung nicht erhältlichen 2-Methyl-anthrachinon-1,4-disulfosäure (Formel XXXI). Die in Wasser sehr leicht lösliche Säure lässt sich als Kalium- oder Bariumsalz gut abscheiden.

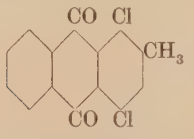


XXX

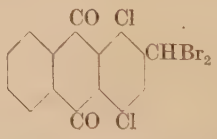


XXXI

Das weiterhin gesuchte 1,4-Dichlor-2-methyl-anthrachinon (Formel XXXII) gewannen wir durch Einwirkung von nascierendem Chlor auf diese Disulfosäure; das Produkt entsteht auf diesem Wege in guter Ausbeute und verhältnismässig grosser Reinheit. Die Seitenkettenbromierung in Nitrobenzol führte zum 1,4-Dichlor-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel XXXIII).



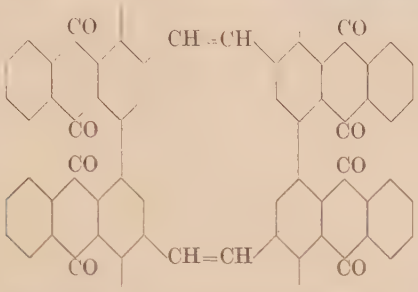
XXXII



XXXIII

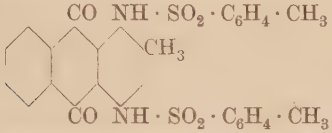
Ein Tetrachlor-anthraflavon ist daraus nicht zu erhalten. Trotz mehr als 24-stündigem Kochen mit Natriumjodid-lösung findet keine nennenswerte Reaktion statt. Mit Kupferpulver in Nitrobenzol tritt natürlich ein Umsatz ein, doch resultiert ein offenbar hochmolekulares, dunkelfarbiges, unreines und daher nicht analysiertes Produkt, welches sich in keinem Lösungsmittel (kochendem Phenol, Nitrobenzol, Anthracen

usw.) löst. Die Dianthrachinonyl-bindung liess sich allerdings mittels der Helianthron-reaktion nachweisen. Als Formel käme etwa eine polymere Struktur XXXIV oder eine ähnliche in Betracht.

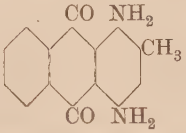


XXXIV

Durch Einwirkung von p-Toluol-sulfamid auf 1,4-Dichlor-2-methyl-anthrachinon wurde noch das 1,4-Di-p-toluolsulfamido-2-methyl-anthrachinon (Formel XXXV) als orangegelber Körper dargestellt. Durch Verseifen desselben mit konz. Schwefelsäure kamen wir zu dem bereits von *Locher* und *Fierz* aus 1-Amino-2-methyl-4-brom-anthrachinon dargestellten 1,4-Diamino-2-methyl-anthrachinon der Formel XXXVI.



XXXV



XXXVI

Der Direktion der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel, welche die für diese Arbeit erforderlichen Ausgangsmaterialien freundlichst zur Verfügung stellte, sei auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen.

Experimenteller Teil.

1-Jod-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel V).

10 g 1-Jod-2-methyl-anthrachinon, dargestellt aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon[1]), wurden in 50 cm³ Nitrobenzol gelöst und unter Rückfluss während 6 Stunden mit einer Lösung von 4 cm³ = 5 Atomen Brom in 10 cm³ Nitrobenzol bei 160—170° versetzt. Darauf wurde die Masse noch 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, worauf die Bromwasserstoff-Entwicklung allmählich aufhörte. Nach dem Erkalten wurde die Substanz mit dem doppelten Volumen Alkohol und Äther gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet.

Das Rohprodukt, welches noch Monobromderivat enthält (vergl. folgendes Präparat), schmolz bei 201° und wurde mit einer Ausbeute von 22% der Theorie erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhielten wir die reine Substanz in schönen, grüngelben Nadeln vom Schmelzpunkt 210°.

0,2178 g Subst. gaben 0,2631 g Halogensilber

$C_{15}H_7O_2Br_2J$ Ber. Halogen 56,72 Gef. 56,70%

[1]) Vergl. *Scholl*, B. **40**, 1696 (1907).

Das 1-Jod-2-dibrommethyl-anthrachinon ist unlöslich in Äther, Alkohol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff; wenig löslich in Essigester, Benzol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff; löslich in Amylalkohol, Toluol, Xylol, Ligroin, Eisessig, Chloroform, Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Nitrobenzol. In konz. Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich.

Pyridin-Anlagerungsprodukt aus 1-Jod-2-monobrommethyl-anthrachinon. (1-Jod-2-anthrachinonyl-methyl)-pyridinium-bromid (Formel VIII).

Das rohe 1-Jod-2-dibrommethyl-anthrachinon, welches immer noch teilweise Monobromderivat enthält, wird mit der 10-fachen Menge Pyridin aufgekocht, wobei sich das Monobrom-derivat in Form seiner Pyridinium-verbindung abscheidet und das Dibromid in Lösung bleibt. Das Anlagerungsprodukt kann heiss abfiltriert oder besser nach dem Erkalten der Masse mit Wasser heiss ausgezogen werden.

Zur Analyse wurde es mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Es krystallisiert in schönen gelblichen Nädelchen.

0,1868 g Subst. gaben 0,1574 g Halogensilber

$C_{20}H_{12}O_2NBrJ$ Ber. Halogen 40,96 Gef. 41,23%

Das (1-Jod-2-anthrachinonyl-methyl)-pyridinium-bromid zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das entsprechende Nitro-derivat (vergl. die folgenden Präparate). Aus seiner wässerigen Lösung wird durch Salpetersäure das Nitrat, durch Kaliumjodid das Jodid, durch Kaliumrhodanid das Rhodanid, durch Natriumchlorat das Chlorat und durch Pikrinsäure das Pikrat abgeschieden. Alle krystallisieren in prächtigen Nadeln und sind, ausser dem stark gelb gefärbten Pikrat, farblos.

Aufklärung der Reaktion von Pyridin mit rohem[1]) *1-Nitro-2-dibrommethyl-anthrachinon (enthält Dibrommethyl- und Monobrommethyl-derivat).*

3 g feingepulvertes „Dibromid" wurden in 30 cm³ Pyridin von 72° eingetragen. Unter Umrühren löste sich die Substanz vollständig, wobei die Temperatur auf 67° fiel. Nach dem Lösen trübte sich das Pyridin, und im Verlauf von ¼—½ Minute setzte eine reichliche Krystallisation ein. Um zu wissen, ob es sich um wieder auskrystallisiertes Dibromid handelte, wurde die Masse nochmals auf 72° erwärmt, doch löste sich der Niederschlag nun nicht wieder auf, sondern die Krystallisation wurde im Gegenteil beschleunigt und wesentlich vermehrt. Nach dem Erkalten und etwa ¾-stündigem Stehen wurde das feine, von gröberen Krystallen durchsetzte Produkt abgesogen und auf Ton getrocknet. Ausbeute: 1,5 g.

Diese 1,5 g wurden nun zweimal mit je 50 cm³ Wasser siedend ausgezogen, und es konnte mit Pikrinsäure eine kräftige Fällung erzeugt werden. Bei einem dritten Auszug konnte mit Pikrinsäure nur noch eine minime Trübung konstatiert werden.

[1]) Das *umkrystallisierte* Produkt ist, wie die Analyse ergab, reines Nitro-dibromid.

Der im Wasser unlösliche Rest wurde nun auf dem Wasserbad getrocknet und wog 1,1 g. Beim Erwärmen mit konz. Natronlauge konnte kein Pyridin wahrgenommen werden. Der Schmelzpunkt war 246—248°, entspricht also reinem Nitro-dibrommethyl-anthrachinon.

Wenn nun das Dibromid die Ursache der Reaktion wäre, so sollte durch eine erneute Behandlung mit Pyridin das wasserlösliche Produkt in weiterer Menge erzeugt werden können.

Die 1,1 g konnten in 10 cm³ Pyridin bei 75° glatt gelöst werden. Doch wurde weder durch Abkühlen auf 60°, noch durch kräftiges Kochen eine Fällung erhalten. Das reine Dibrommethylderivat gibt also die Reaktion nicht. In der Tat gab das aus dem Pyridin krystallisierende hellgelbe Produkt (0,3 g vom Schmelzpunkt 247—248°) beim Kochen mit Wasser und Filtrieren keine Fällung des Filtrates mit Pikrinsäurelösung.

Weitere Versuche zeigten, dass besonders schlecht, d. h. ungenügend lang bromierte Partien eine reiche Ausbeute an wasserlöslichem Pyridinprodukt lieferten. Dies liess vermuten, dass Monobromid die Ursache der Bildung des neuen Produktes sein könnte. Und es erwies sich, dass nach *Locher* und *Fierz* dargestelltes 1-Nitro-2-monobrommethyl-anthrachinon vollständig in dieselbe wasserlösliche Pyridinverbindung überführbar ist. Damit war bewiesen, dass das in Pyridin schwerlösliche und in Wasser lösliche Pyridin-produkt aus Monobromid stammte, welches dem rohen Dibromid beigemengt ist.

Pyridin-anlagerungsprodukt aus 1-Nitro-2-monobrommethyl-anthrachinon (1-Nitro-2-anthrachinonyl-methyl)-pyridinium-bromid) (Formel VII).

1 Teil fein gepulvertes rohes 1-Nitro-2-monobrom-methyl-anthrachinon wurde in 10 Teile siedendes Pyridin eingetragen und mit diesem noch einen Augenblick gekocht. Nachdem fast alles gelöst war, fiel schon in der Siedehitze das kanarien- bis braun-gelbe Additionsprodukt aus. Nach dem Erkalten der Masse wurde scharf abgesogen und das Pyridiniumderivat mit wenig Wasser kochend ausgezogen, was in 2—3 Malen vollständig geschehen ist. Die orange-braune Lösung wurde auf dem Wasserbad etwa eine Stunde mit Tierkohle behandelt und zum Krystallisieren über Nacht stehen gelassen. Das in schönen Nädelchen auskrystallisierte Produkt wurde abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser war das Pyridinium-Derivat analysenrein. Schmelzpunkt 262—269° (Zersetzung).

0,1742 g Subst. gaben 0,0776 g AgBr

$C_{20}H_{13}O_4N_2Br$ Ber. Br. 18,82 Gef. 18,95%

Geht man anstatt von reinem Monobromid von rohen Gemischen von Monobromid und Dibromid aus, so kann man die beschriebene Methode zu einer Trennung der beiden Substanzen benutzen, wobei das

Dibromid als solches, das Monobromid in Form seines Pyridin-derivates erhalten wird.

Das (1-Nitro-2-anthrachinonyl-methyl)-pyridinium-bromid ist in Wasser nicht besonders leicht löslich und krystallisiert daraus nur langsam aus. In Alkohol, Äther, Aceton, Amylalkohol ist es unlöslich; in Eisessig ist es mässig löslich. In konz. Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich; nach Zugabe von Wasser tritt keine Fällung ein. In konz. Salzsäure ist es in der Hitze löslich und durch Wasser nicht fällbar. Natronlauge macht aus ihm Pyridin frei und verschmiert es zu einer schwarzen Masse. Ammoniak gibt dieselbe Reaktion erst beim Kochen, Silbernitrat gibt mit der wässerigen Lösung eine Fällung von Silberbromid.

Das Brom ist im Pyridinium-bromid sehr leicht ersetzbar durch andere Anionen. Es lässt sich aus der wässerigen Lösung mit Salpetersäure das Nitrat, mit Natriumchlorat das Chlorat, mit Kaliumjodid das besonders schön in langen Nadeln krystallisierende Jodid, mit Kaliumrhodanid das farblose Rhodanid und mit Pikrinsäure das schwerlösliche gelbe Pikrat gewinnen. Kaliumcyanid hat denselben Effekt wie Alkali; hingegen erzeugt Merkuricyanid das farblose Cyanid, Kaliumferrocyanid das weisse Ferrocyanid und Kaliumferricyanid das gelbliche Ferricyanid.

5,6,7,8,5',6',7',8'-Oktochlor-anthraflavon (Formel X).

5 g 5,6,7,8-Tetrachlor-2-dibrommethyl-anthrachinon wurden mit 1,5 g Naturkupfer C in 25 cm³ Nitrobenzol während 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Aus der Lösung schied sich das Produkt zum grossen Teil schon in der Siedehitze aus. Noch warm wurde die Masse in eine Schale gebracht und zum Krystallisieren über Nacht stehen gelassen. Darauf wurde scharf abgesogen und zur Entfernung des stark anhaftenden Nitrobenzols zuerst mit Benzin und dann mit Alkohol gewaschen. Um das Produkt von Kupfer zu befreien, wurde es mehrere Stunden auf dem Wasserbad mit verdünnter Salpetersäure behandelt, darauf wieder abgesogen, mit verdünntem Ammoniak gewaschen und getrocknet. Das Oktochlor-anthraflavon erhält man so als mehr oder weniger braun-gelbes Pulver, das zum Schluss noch mit Nitrobenzol ausgekocht wird. Die Substanz ist dann ein rein gelbes Pulver und schmilzt erst oberhalb 300°.

0,0565 g Subst. gaben 0,0891 g AgCl

$C_{30}H_8O_4Cl_8$ Ber. Cl 39,62 Gef. 39,01%

Das Oktochlor-anthraflavon ist unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, auch in Amylalkohol, Tetrachlor-äthan, Anisol und Pyridin. In Spuren löslich ist es in siedendem Anilin, Chinolin, Nitrobenzol (mit etwas grüner Fluorescenz). Aus diesem Grunde ist es recht schwer zu reinigen. In konz. Schwefelsäure ist es schwer löslich mit schwach gelber

Farbe. Mit Naturkupfer C in Schwefelsäure erhält man keine Helianthron-Reaktion (keine Grünfärbung); demnach ist keine Dianthrachinonyl-Bindung vorhanden. — Die warm bereitete Hydrosulfit-Küpe ist tief blaurot.

4-Brom-2-methyl-anthrachinon (Formel XIV).

100 g rohes, feingepulvertes 1-Amino-4-brom-2-methyl-anthrachinon[1]) wurden in einem Dreihalskolben unter kräftigem Rühren in 200 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst, wobei je nach der Geschwindigkeit des Eintragens eine Erwärmung von 25—40° eintrat. Allfällig entstehende Bromwasserstoff-Dämpfe, von bisweilen vorhandenem bromwasserstoffsaurem Salz der Base herrührend, wurden durch einen der seitlichen Ansätze abgesaugt. Nach Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung wurde unter weiterem Rühren in dünnem Strahl eine ca. 30° warme Lösung von 25 g Natriumnitrit in 200 cm³ konz. Schwefelsäure hinzugegeben. Die Temperatur soll nie 40° übersteigen. Nach ca. ½ bis 1 Minute war die noch warme Masse fertig diazotiert, was sich durch Eintropfen einer Probe der konzentriert-schwefelsauren Lösung in Wasser erkennen liess. Die Diazoverbindung fällt dann als gelbes Diazoniumsulfat aus. Ist aber noch Amin als Sulfat vorhanden, so wird dieses in Wasser sofort hydrolysiert und ist als solches an seiner roten Farbe leicht erkenntlich.

Zur Entazotierung wurde die schwefelsaure Diazolösung nach dem Erkalten portionsweise unter Umrühren in 4 Liter Alkohol eingetragen, wobei das Diazosulfat als gelblich-weisser Niederschlag ausfällt und die Suspension verkocht, was in ½—1 Stunde geschehen ist. Ein Zusatz von Cupro-oxydpaste beschleunigte die Verkochung etwas, ist aber nicht notwendig. Der Alkohol wurde dann mit Dampf abgeblasen. Das ausgeschiedene gelbbraune 4-Brom-2-methyl-anthrachinon wurde von der nun verdünnten Schwefelsäure abfiltriert, mit Wasser, 10-proz. Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Um es von geringen Verunreinigungen zu befreien, extrahierten wir es mit Vorteil im Soxhlet-Apparat mit Chloroform, worin es löslich ist. Nach Abdestillieren des Chloroforms erhielten wir 73 g eines hellgelbbraunen Produktes. Die Ausbeute beträgt 77 % der Theorie.

Zur Analyse wurde das Produkt mehrmals aus Eisessig und Amylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 199—200°.

0,3792 g Subst. gaben 0,2368 g AgBr

$C_{15}H_9O_2Br$ Ber. Br 26,57 Gef. 26,58%

Das 4-Brom-2-methyl-anthrachinon ist nicht oder nur in Spuren löslich in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol; wenig löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzin, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen; mässig löslich in Toluol, Xylol, Ligroin, Eisessig, Essigsäure-anhydrid; sehr gut löslich in der Hitze in

[1]) *Locher* und *Fierz*, Helv. **10**, 642 (1927).

Amylalkohol, Tetrachloräthan und Pyridin und spielend löslich in der Kälte in Anisol, Nitrobenzol und Chinolin. In konz. Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich. In besonders schönen Nadeln krystallisiert es aus Eisessig, Essigsäure-anhydrid, Pyridin und Ligroin.

4-p-Toluolsulfamido-2-methyl-anthrachinon (Formel XV).

4 g 4-Brom-2-methyl-anthrachinon wurden mit 6 g p-Toluol-sulfamid, 4 g wasserfreiem Natriumacetat und einer Spur Kupferacetat in 50 cm³ Amylalkohol 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde die noch heisse Masse in eine Schale gegossen und über Nacht stehen gelassen. Der nun krystallinische Kuchen wurde scharf abgesaugt, das braune Produkt mit Wasser bis zum Verschwinden der letzten Spuren Amylalkohol gekocht und heiss abfiltriert, oder zur Entfernung des Amylalkohols und des überschüssigen Toluolsulfamids nach dem Absaugen direkt mit Alkohol und endlich mit heissem Wasser gewaschen, um das Produkt von den beigegebenen Acetaten zu befreien. Die Ausbeute betrug 4,6 g = 88% der Theorie. — Das überschüssige p-Toluolsulfamid wurde wieder zurückgewonnen und nach Behandlung mit Tierkohle in reiner Form erhalten.

Das rohe 4-p-Toluolsulfamido-2-methyl-anthrachinon hatte einen Schmelzpunkt von 228—229°. Zur Analyse wurde es mehrere Male aus siedendem Amylalkohol umkrystallisiert, worin es sich im Verhältnis 1 : 30 löst. Das reine Produkt besteht aus braunen glänzenden Nadeln und zeigt den Schmelzpunkt 232—233°.

0,1991 g Subst. gaben 0,1179 g $BaSO_4$
$C_{22}H_{17}O_4NS$ Ber. S 3,18 Gef. 3,13%

4-Amino-2-methyl-anthrachinon (Formel XVI).

2,8 g 4-p-Toluolsulfamido-2-methyl-anthrachinon wurden mit 25 cm³ konz. Schwefelsäure während 45 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die Masse wurde nach dem Erkalten auf 250 g Eis unter gutem Rühren aufgegossen und nach dem Schmelzen des Eises abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen, bis keine Säure mehr nachzuweisen war, und auf dem Wasserbad getrocknet.

Die Ausbeute an ziegelrotem Rohprodukt vom Schmelzpunkt 188° beträgt 1,7 g = 100% der Theorie. Zur Analyse wurde das Amino-methyl-anthrachinon mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert und in braunroten Nadeln vom Schmelzpunkt 193° erhalten.

0,1262 g Subst. gaben 6,75 cm³ N_2 (19°, 738 mm)
$C_{15}H_{11}O_2N$ Ber. N 5,91 Gef. 6,07%

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff, löslich mit oranger Farbe in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig. Von konz. Schwefelsäure wird sie mit zitronengelber Farbe aufgenommen. Die Küpe ist orangerot.

4-p-Toluido-2-methyl-anthrachinon (Formel XVII).

6 g 4-Brom-2-methyl-anthrachinon werden mit 2,4 g wasserfreiem Kaliumacetat in 30 g p-Toluidin während 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die heisse Masse wird in eine Schale gegossen und nach Erkalten die zerkleinerte harte Schmelze zur Entfernung des überschüssigen p-Toluidins mehrmals mit 10-proz. Salzsäure ausgekocht und filtriert, mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an braunviolettem Rohprodukt betrug 6,6 g = 100% der Theorie.

Das 4-p-Toluido-2-methyl-anthrachinon wurde zur Analyse wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert, woraus es in schönen metallglänzenden violettschwarzen Blättchen vom Schmelzpunkt 174—175° erhalten wird.

0,2187 g Subst. gaben 8,255 cm³ N_2 (21°, 743 mm)
$C_{22}H_{17}O_2N$ Ber. N 4,28 Gef. 4,33%

Das 4-p-Toluido-2-methyl-anthrachinon ist wenig oder fast nicht löslich in Alkohol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff; löslich mit violettroter Farbe in Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit olivgrüner Farbe.

2-Methyl-anthrachinon-4-mercaptan.

6 g 4-Brom-2-methyl-anthrachinon wurden mit 17 g krystallisiertem Natriumsulfid in 100 cm³ 80-proz. Alkohol während 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde mit 300 cm³ warmem Wasser versetzt, nochmals aufgekocht und filtriert. Es resultiert so die tief violettrote Lösung des Natriumsalzes des 2-Methyl-anthrachinon-4-mercaptans. Der Niederschlag (nicht umgesetzte Substanz) wurde nochmals mit 17 g Natriumsulfid in 100 cm³ 80-proz. Alkohol während 5 Stunden gekocht, mit 300 cm³ Wasser versetzt, filtriert und mit dem ersten Filtrat vereinigt. Die Lösung wurde sofort weiter verarbeitet.

2,2'-Dimethyl-di-anthrachinonyl-4,4'-disulfid (Formel XVIII).

Man leitet in die alkalische Mercaptanlösung auf dem Wasserbad während mehrerer Stunden Luft ein, bis keine weitere Fällung von Disulfid mehr eintritt, d. h. bis die Lösung nur noch ganz schwach violettrot gefärbt ist. Das abgeschiedene Disulfid wird heiss abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 3,1 g = 60% der Theorie, wobei zu berücksichtigen ist, dass das Ausgangsmaterial Rohprodukt war. Das Disulfid stellt ein olivgelbes Pulver dar.

Da die Konstitution dieses Disulfides infolge der Darstellungsweise gesichert ist und die Reinigung infolge seiner ausserordentlichen Schwerlöslichkeit auch in hochsiedenden Lösungsmitteln erschwert ist, wurde auf die Darstellung eines Analysenpräparates verzichtet und die Substanz gleich weiter zur Sulfosäure oxydiert.

2-Methyl-anthrachinon-4-sulfosaures Kalium (Formel XIX).

8,5 g rohes, feingepulvertes 2,2′-Dimethyl-di-anthrachinonyl-4-4′-disulfid wurden portionsweise in 85 cm³ schwach kochende konz. Salpetersäure eingetragen. Nach jedem Eintragen erfolgte kräftige Oxydation unter Entwicklung von nitrosen Dämpfen. Nachdem alles Disulfid hinzugefügt war, wurde nochmals kräftig aufgekocht zur Beendigung der Oxydation und die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Nach Verdampfen der gesamten Salpetersäure wurde das Produkt gepulvert, in heissem Wasser aufgenommen und mit konz. Salzsäure angesäuert. Da die Lösung orangebraun gefärbt war, wurden einige Tropfen einer Natriumchloratlösung hinzugefügt, worauf sich sofort eine kleine Menge einer harzigen Masse abschied, von welcher abfiltriert wurde. Zur Isolierung des Kaliumsalzes wurde die heisse Lösung der Säure mit gesättigter Kaliumchloridlösung versetzt, bis keine Fällung mehr eintrat. Um die ziemlich feine Fällung grobkrystallin werden zu lassen, wurde jeweils noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten und vollständigem Auskrystallisieren des gelben Kaliumsalzes wurde abgesogen und durch Waschen mit Alkohol und Äther und nachheriges kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad getrocknet.

Zur Analyse wurde das Kaliumsalz mehrfach aus Wasser umkrystallisiert und wie oben getrocknet. Es krystallisiert in schwachgelben Nadeln.

0,2471 g Subst. gaben 0,0635 g K_2SO_4

$C_{15}H_9O_5SK$ Ber. K 11,50 Gef. 11,53%

Die freie 2-Methyl-anthrachinon-4-sulfosäure erhielt man in der üblichen Weise über das Bariumsalz, indem die mit Tierkohle gereinigte Oxydationslösung mit Bariumchlorid gefällt, das ausfallende Bariumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt und von dem gebildeten Bariumsulfat abfiltriert wurde. Das Filtrat dampfte man auf dem Wasserbad ziemlich stark ein und versetzte die nun konz. wässerige Lösung der Sulfosäure mit konz. Salzsäure, worauf ein nahezu farbloser Niederschlag ausfiel. Das Produkt wurde zur Analyse noch mehrmals aus heisser, fast konz. Salzsäure umkrystallisiert und auf dem Wasserbad zur Konstanz getrocknet.

Die 2-Methyl-anthrachinon-4-sulfosäure krystallisiert aus konz. Salzsäure mit 2 Molen Krystallwasser in schönen, schwach gelben Nädelchen.

0,4184 g Subst. verbrauchten 12,3 cm³ 0,1-n. Natronlauge

$C_{15}H_{10}O_5S$, 2 H_2O Ber. 12,37 cm³

Durch Eindampfen der Titrationslösung wurde noch das in kaltem Wasser gut lösliche Natriumsalz gewonnen. Schwerlöslich in der Kälte und löslich in der Hitze sind ausser dem Kaliumsalz das Blei- und das Bariumsalz.

4-Chlor-2-methyl-anthrachinon (Formel XX).

5 g rohes Disulfid (aus 2-Methyl-anthrachinon-4-mercaptan) wurden, wie schon oben angegeben, mit 50 cm³ konz. Salpetersäure zur Sulfosäure oxydiert und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Die pulverisierte Masse wurde in 200 cm³ heissem Wasser aufgenommen. Die Sulfosäure ging dabei in Lösung und wurde von harzigen Oxydationsprodukten abfiltriert. Ist die Lösung noch stark gelb, so ist es von Vorteil, sie noch mit Tierkohle zu behandeln. Die nur noch hellgelbe Lösung der Sulfosäure wurde mit 30 cm³ konz. Salzsäure versetzt und unter Kochen und kräftigem Rühren während einer Stunde eine verdünnte Lösung von 7,5 g Natriumchlorat langsam zugetropft. Nachdem alles beigefügt war, kochte man zweckmässig noch ½ bis 1 Stunde unter Rühren weiter. Das schöne, hellgelbe Chlorierungsprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt hatte den Schmelzpunkt 184—186°. Die Ausbeute betrug ca. 35%, berechnet auf rohes Disulfid. Fast quantitativ wird die Ausbeute, wenn man von fertigem Kaliumsalz der Sulfosäure ausgeht.

Zur Analyse wurde das 4-Chlor-2-methyl-anthrachinon mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Es hatte dann den Schmelzpunkt 186 bis 188°. Das Rohprodukt war demnach schon ziemlich rein.

0,0471 g Subst. gaben 0,0261 g AgCl

$C_{15}H_9O_2Cl$ Ber. Cl 13,81 Gef. 13,71%

Das 4-Chlor-2-methyl-anthrachinon ist unlöslich in Äther, Petroläther und Benzin und mit gelber Farbe löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Von konz. Schwefelsäure wird es mit intensiv zitronengelber Farbe aufgenommen. Die Küpe ist orangerot gefärbt.

3,3'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl (Formel XXI).

18 g 4-Brom-2-methyl-anthrachinon wurden mit 7,2 g Naturkupfer C in 60 cm³ Nitrobenzol während 3 Stunden unter Rühren am Rückflusskühler gekocht. Das Rühren ist notwendig, da sonst trotz der durch das Kochen bedingten Bewegung das Kupfer am Boden des Gefässes zusammenbackt und so bedeutend schlechtere Ausbeuten gibt. Nach dem Erkalten versetzte man die Masse mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Benzol und filtrierte den entstandenen Niederschlag ab. Darauf wurde mit Benzol bis zum farblosen Ablauf und darauf mit Alkohol und Wasser gewaschen. Die braune Paste wurde dann zur Entfernung des überschüssigen Kupfers längere Zeit auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure (1 : 9) behandelt. War nach wiederholtem Behandeln kein Kupfer mehr wahrzunehmen, so wurde filtriert, mit verdünntem Ammoniak und Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Das Rohprodukt ist ein braunes

Pulver. Je nach der Qualität des Ausgangsmateriales schwankte die Ausbeute zwischen 50—70% der Theorie. Die Substanz ist bromfrei. Zur Analyse wurde sie aus Pyridin umkrystallisiert. Schmelzpunkt 354—355°.

4,258 mg Subst. gaben 12,70 mg CO_2 und 1,547 mg H_2O
$C_{30}H_{18}O_4$ Ber. C 81,42 H 4,10%
Gef. „ 81,37 „ 4,06%

Das Dimethyl-dianthrachinonyl ist unlöslich in Äther, Aceton, Methyl-, Äthyl- und Amyl-alkohol, Essigester, Petroläther, Benzol, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Trichloräthylen, Eisessig; wenig löslich in Toluol, Xylol, Ligroin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure-anhydrid; mässig löslich in Pyridin, Anisol, Chlorbenzol, Brombenzol; gut löslich in der Hitze in Anilin, Dimethylanilin, Nitrobenzol und Chinolin; in der Kälte gut löslich in Tetrachloräthan. Am besten krystallisiert es aus Pyridin, Chinolin und Nitrobenzol. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe.

3,3'-Dimethyl-helianthron (3,3'-Dimethyl-meso-benzdianthron) (Formel XXII).

2 g 3,3'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl wurden in 60 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und auf 60° erwärmt. Nach Abfallen der Temperatur auf 55° wurden 2 g Naturkupfer C eingetragen, worauf die gelborange Farbe der Lösung sofort in eine tiefgrüne umschlug. Nach 20 Minuten kräftigen Rührens bei 45—50° wurde erkalten gelassen. Das überschüssige Kupfer wurde auf einer Glassinternutsche abgesaugt und die tiefgrüne, konzentriert-schwefelsaure Lösung auf 300 g Eis gegossen, worauf das Helianthron in hellbraunen Flocken ausfiel. Nach Absaugen, Auswaschen mit verdünntem Ammoniak und Wasser wurde es auf Ton getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

Das aus Chloroform in prächtigen orange bis orangebraunen Nadeln krystallisierende Helianthron schmilzt bei 300° noch nicht.

4,736 mg Subst. gaben 15,229 mg CO_2 und 1,874 mg H_2O
$C_{30}H_{18}O_2$ Ber. C 87,78 H 4,42%
Gef. „ 87,72 „ 4,41%

Das Dimethyl-helianthron ist unlöslich in Äther, Aceton, Essigester, Petroläther, Benzin, Ligroin; wenig löslich in siedendem Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig und Essigsäure-anhydrid; mässig löslich in Amylalkohol, Tetrachloräthan, Chlor- und Brombenzol; gut löslich in der Hitze in Anilin, Dimethylanilin und Pyridin und gut löslich in der Kälte in Anisol, Nitrobenzol und Chinolin. Die Lösungsfarbe ist stark gelb; ausser Anilin, Dimethylanilin und Chinolin zeigen alle Lösungen stark grüne Fluorescenz.

In konz. Schwefelsäure wird das Helianthron mit der typisch grünen Farbe aufgenommen.

4-Brom-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel XXIII).

10 g reines 4-Brom-2-methyl-anthrachinon wurden in 40 cm³ Nitrobenzol gelöst und auf 150—160° erwärmt. Durch den mit Schliff versehenen Kühler liess man innert 6—7 Stunden ein Gemisch von 4,5 cm³ Brom (= 5 Atome) in 15 cm³ Nitrobenzol tropfen. Dann erhitzte man noch weitere 2 Stunden auf dieselbe Temperatur, worauf die Bromwasserstoffentwicklung beendigt war. Über Nacht war das Ganze zu einem Krystallkuchen erstarrt und wurde abgesaugt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther und Trocknen auf dem Wasserbad stellte das Produkt ein hellbraunes, krystallinisches Pulver dar. Eine weniger reine zweite Fraktion konnte aus der Nitrobenzol-mutterlauge durch Versetzen mit dem doppelten Volumen Alkohol gewonnen werden.

Die Ausbeute betrug 12,2 g = 80% der Theorie. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes war 210—211°, wohingegen das Ausgangsmaterial bei 197—198° schmolz.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und Amylalkohol wurde das Produkt in grüngelben Blättchen vom Schmelzpunkt 214—215° erhalten.

0,2258 g Subst. gaben 0,2762 g AgBr
$C_{15}H_7O_2Br_3$ Ber. Br 52,28 Gef. 52,06%

Das 4-Brom-2-dibrommethyl-anthrachinon ist unlöslich in Äther, Methylalkohol, Äthylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Benzin; wenig löslich in siedendem Essigester, Benzol, Ligroin; mässig löslich in siedendem Aceton, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; gut löslich in siedendem Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Xylol, Chlorbenzol, Brombenzol, Amylalkohol, Anisol, Nitrobenzol und spielend löslich in der Kälte in Pyridin, Anilin, Dimethylanilin und Chinolin. — Von konz. Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen.

Einwirkung von Naturkupfer C auf 4-Brom-2-dibrommethyl-anthrachinon (4,4'-Di-anthraflavon) (Formel XXIV).

2 g 4-Brom-2-dibrommethyl-anthrachinon wurden in 20 cm³ Nitrobenzol gelöst und mit 1,7 g Naturkupfer C während 3 Stunden gelinde am Rückfluss gekocht. Den Fortgang der Reaktion erkennt man am allmählichen Verschwinden der glänzenden Kupferflitterchen. Die Masse wurde noch heiss in eine Schale gegossen, nach dem Erkalten abfiltriert und mit Benzol und Äther gewaschen. Zur Entfernung des überschüssigen Kupfers wurde das Produkt wiederholt auf dem Wasserbad mit verdünnter Salpetersäure behandelt und darauf nacheinander mit Wasser, verdünntem Ammoniak, Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug 0,5 g = 52% der Theorie.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt noch mehrfach mit siedendem Pyridin ausgekocht. Man erhielt so ein bräunlich gelbes Pulver, dessen Schmelzpunkt über 300° lag.

4,376 mg Subst. gaben 13,203 mg CO_2 und 2,631 mg H_2O

$C_{60}H_{28}O_8$ Ber. C 82,19 H 3,19%

Gef. „ 82,29 „ 3,34%

Das so erhaltene Di-anthraflavon ist unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln. Von konz. Schwefelsäure wird es mit roter Farbe aufgenommen. Naturkupfer C erzeugt in Schwefelsäure nach gelindem Erwärmen eine kräftige Grünfärbung (Helianthronreaktion, Formel XXV. Die Hydrosulfitküpe ist rot.

4-Chlor-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel XXVI).

13 g 4-Chlor-2-methyl-anthrachinon wurden in 40 cm³ Nitrobenzol gelöst und bei 160° in 5—6 Stunden 8 cm³ Brom in 10 cm³ Nitrobenzol gelöst zugetropft. Darauf wurde noch weitere 5 Stunden bei langsam auf 170° steigender Temperatur erhitzt. Die Bromwasserstoffentwicklung war nur noch gering. Nach dem Erkalten wurde der Krystallkuchen mit dem 3-fachen Volumen Äther versetzt und das krystallinische gelbe Produkt abfiltriert. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad betrug die Ausbeute an schönem Produkt 6 g. Eine weitere, allerdings bedeutend weniger reine Fraktion konnte noch durch Versetzen der Mutterlauge mit Petroläther gewonnen werden. Letztere betrug auch noch 5 g.

Die reinere erste Fraktion schmolz bei 210—215°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig wurde das Dibromid in schönen gelblichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 223—224° erhalten. Aus Pyridin krystallisiert es in sehr schönen langen Nadeln.

0,2436 g Subst. gaben 0,3053 g Halogensilber

$C_{15}H_7O_2ClBr_2$ Ber. Halogen 47,14 Gef. 47,09%

Das 4-Chlor-2-dibrommethyl-anthrachinon ist unlöslich in Äther, Alkohol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff; wenig löslich in Aceton und Essigester, gut löslich in der Wärme in Eisessig, Benzol, Amylalkohol, Chloroform, Pyridin. In Nitrobenzol löst es sich mit tiefblauer Farbe. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Die Küpe ist orange-rot.

4,4'-Dichlor-anthraflavon (Formel XXVII).

1,4 g 4-Chlor-2-dibrommethyl-anthrachinon wurden in 10 cm³ heisses Nitrobenzol eingetragen und aufgekocht. Darauf wurden 0,7 g Naturkupfer C zugegeben und 1 Minute gekocht. Schon während des Kochens konnte man konstatieren, dass sich die anfänglich glänzenden Kupferflitterchen trübten, matt wurden, und sich helles Kupferbromid und gelbes Anthraflavon bildete. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallkuchen. Letzterer wurde mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Aceton versetzt und aufgeschüttelt. Nach

dem Absaugen wurde mit Aceton der letzte Rest Nitrobenzol und mit Wasser das gebildete Kupfer(II)bromid ausgewaschen. Um das Produkt vom überschüssigen Kupfer zu befreien, wurde es auf dem Wasserbad längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure (1 : 5) behandelt. Nun wurde abgesogen und mit Wasser, Aceton und heissem Chloroform gewaschen und getrocknet. Das Produkt konnte so als gelbes Pulver gewonnen werden, dessen Schmelzpunkt bei 300° nocht nicht erreicht ist.

0,0598 g Subst. gaben 0,0324 g AgCl

$C_{30}H_{14}O_4Cl_2$ Ber. Cl 13,93 Gef. 13,40%

Das 4,4'-Dichlor-anthraflavon ist nur wenig löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Nitrobenzol. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit der für die Anthraflavone charakteristischen kirschroten Farbe. Mit Kupfer gibt die schwefelsaure Lösung keine Grünfärbung, also ist keine Dianthrachinonyl-bindung vorhanden. Erhitzt man die Lösung auf ca. 100°, so schlägt sie in gelb mit grüner Fluorescenz um. Die alkalische Hydrosulfitküpe ist tief weinrot.

2-Methyl-anthrachinon-1,4-dirhodanid (Formel XIII).

10 g fein gepulvertes 1-Amino-4-brom-2-methyl-anthrachinon wurden in 50 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und bei 40° mit einer Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 50 cm³ konz. Schwefelsäure diazotiert. Nach dem völligen Erkalten wurde die Masse auf 300 g Eis gegossen und 1 Stunde stehen gelassen, worauf das gelbliche 4-Brom-2-methyl-anthrachinon-1-diazosulfat scharf abgesogen wurde. Das Diazosalz wurde in kaltem Wasser gelöst, von etwa vorhandenen unlöslichen Anteilen abfiltriert und mit einer Lösung von 10 g Kaliumrhodanid versetzt, worauf sofort das rote Diazorhodanid ausfällt. Nach Stehen über Nacht und Erwärmen auf dem Wasserbad oder durch direktes Einleiten von Dampf, auch durch starkes Sonnenlicht geht das rote Diazorhodanid in das gelbe 2-Methyl-1,4-dirhodanid über. Das Produkt wurde dann mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Das gelbe bis olivgrüne Rohprodukt wurde mit einer Ausbeute von 50—60% erhalten und hat einen Schmelzpunkt von 227—232°.

Zur Analyse wurde es dreimal aus Eisessig umkrystallisiert. Das so in Gestalt feiner olivgrüner Nädelchen erhaltene Produkt hatte den Schmelzpunkt von 250—251°.

0,0617 g Subst. gaben 0,0868 g $BaSO_4$

$C_{17}H_8O_2S_2N_2$ Ber. S 19,07 Gef. 19,32%

Das 2-Methyl-anthrachinon-1,4-dirhodanid ist unlöslich in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff; wenig löslich in Alkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Benzin, mässig löslich in Essigester und Eisessig; gut löslich in der Hitze in Trichloräthylen, Benzol, Toluol, Xylol, Amylalkohol und Ligroin und in der Kälte in Chloroform, Tetrachloräthan, Pyridin, Anilin und Nitrobenzol. In konz. Schwefelsäure ist es mit orangeroter Farbe löslich; mit Wasser wird daraus ein roter

Körper gefällt, der noch nicht weiter untersucht wurde. In konz. Salpetersäure ist es löslich unter Oxydation zur Sulfosäure; es bleibt daher beim Verdünnen mit Wasser gelöst.

2-Methyl-di-thiochinizarin (2-Methyl-anthrachinon-1,4-dimercaptan) (Formel XXVIII).

3 g fein gepulvertes 2-Methyl-anthrachinon-1,4-dirhodanid wurden zwecks besserer Benetzbarkeit mit 5 cm³ Alkohol angeteigt und mit 50 cm³ wässerig-alkoholischer Kalilauge (Kaliumhydroxyd : Wasser : Alkohol = 10 : 5 : 90) gelinde gekocht, bis Lösung eintrat. In einigen Minuten entstand die blaugrüne Lösung des Kaliumsalzes des Methyl-di-thio-chinizarins. Nach ¾-stündigem Kochen wurde erkalten gelassen und von wenig Unangegriffenem abfiltriert. Die so erhaltene Lösung konnte direkt zu weiteren Reaktionen benutzt werden. Die Substanz wurde nicht in freier Form isoliert, weil sie zu oxydabel ist.

2-Methyl-anthrachinon-1,4-di-thioäthyl-äther (Formel XXIX).

Die filtrierte Mercaptan-lösung aus 3 g Dirhodanid wurde ½ Stunde lang mit 3 cm³ Äthylbromid am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung entfärbte sich rasch unter Abscheidung des Thioäthers, der nach dem Erkalten abgesaugt wurde. Die schwarze bröckelige Masse kochte man mit Eisessig aus und erhielt so nach Erkalten und Filtrieren das ungelöste Produkt als schön rotes Pulver. Die Ausbeute betrug 2,6 g. Das aus Toluol umkrystallisierte Produkt schmolz bei 195—205°.

0,1539 g Subst. gaben 0,2063 g $BaSO_4$
$C_{19}H_{18}O_2S_2$ Ber. S 18,71 Gef. 18,41%

Der Di-thioäthyl-äther ist unlöslich in Äther, Petroläther, Benzin; wenig löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Essigester, Amylalkohol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin; in der Hitze gut löslich in Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff und in der Kälte spielend löslich in Chloroform, Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Nitrobenzol und Pyridin. Die Lösungsfarbe ist tieforange. Von konz. Schwefelsäure wird er mit bordeauxroter Farbe aufgenommen. Die alkalische Hydrosulfit-Küpe ist orangerot.

2-Methyl-anthrachinon-1,4-di-thiobenzyl-äther (Formel XXX).

Die filtrierte Lösung des Dimercaptans aus 3 g Dirhodanid wurde mit 5 cm³ reinem Benzylchlorid versetzt und gelinde gekocht. Die anfänglich grüne Lösung entfärbte sich bald, und der Thioäther schied sich ab. Nach 1- bis 1½-stündigem Kochen wurde mit etwas Alkohol versetzt, um das überschüssige Benzylchlorid in Lösung zu bringen, filtriert und der Niederschlag getrocknet. Die Ausbeute an rotbraunem Produkt ist gut. Zur Analyse wurde es aus einem Gemisch von zwei Teilen Toluol und drei Teilen Ligroin umkrystallisiert.

0,1296 g Subst. gaben 0,1320 g $BaSO_4$
$C_{29}H_{22}O_2S_2$ Ber. S 13,73 Gef. 13,98%

Der Di-thiobenzyl-äther ist unlöslich in Äther, Alkohol, Essigester, Petroläther und Benzin, wenig löslich in Aceton, Amylalkohol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, mässig löslich in Benzol und gut löslich in Toluol, Xylol, Chloroform, Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Anisol, Nitrobenzol, Pyridin, Anilin, Dimethylanilin und Chinolin.

2-Methyl-anthrachinon-1,4-disulfosaures Kalium (Formel XXXI).

5 g fein gepulvertes 2-Methyl-anthrachinon-1,4-dirhodanid wurden portionsweise in 50 cm³ fast siedende konz. Salpetersäure eingetragen, wobei Lösung eintrat. Nach Zugabe der gesamten Menge wurde aufgekocht und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der gepulverte, von Salpetersäure befreite Rückstand wurde mit heissem Wasser aufgenommen, filtriert, zur Entfernung geringer Mengen Harz mit etwas Tierkohle behandelt und mit gesättigter Kaliumchloridlösung versetzt bis sich die Fällung an Kaliumsalz der Disulfosäure nicht mehr vermehrte. Die Ausbeute ist gut.

Für die Analyse wurde es noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert und in schwach gelben Krystallen erhalten.

0,2386 g Subst. gaben 0,0892 g K_2SO_4

$C_{15}H_8O_8S_2K_2$ Ber. K 17,03 Gef. 16,78%

In analoger Weise lässt sich auch das Bariumsalz darstellen.

Zur Darstellung der freien Disulfosäure wurde das 2-Methyl-1,4-dirhodanid mit Salpetersäure oxydiert, wie bei der Darstellung des Kaliumsalzes angegeben ist. Nach der Reinigung mit Tierkohle wurde auf dem Wasserbad eingeengt. Die Säure krystallisierte aus der heissgesättigten Lösung nicht aus. Nur am Rande bildeten sich Krusten von Säure. Man dampfte dann die Sulfosäure vollends zur Trockne ein und löste sie mit möglichst wenig Wasser. Nach Zugabe der 5- bis 10-fachen Menge Alkohol konnte die Säure mit Äther gefällt werden. Sie wurde so als weisses Pulver gewonnen.

Die Disulfosäure ist in Wasser bedeutend löslicher als die 1- oder 4-Monosulfosäure des 2-Methyl-anthrachinons. Mit konz. Salzsäure liess sich die Disulfosäure aus einer konz. Lösung nicht fällen, wie dies sonst meist möglich ist.

Zur Analyse wurde die Säure mehrfach in Wasser gelöst und mit Alkohol und Äther wieder ausgefällt. Sie krystallisiert mit 3 Molen Krystallwasser.

0,0518 g Subst. gaben 0,0553 g $BaSO_4$

$C_{15}H_{10}O_8S_2 + 3\,H_2O$ Ber. S 14,67 Gef. 14,66%

1,4-Dichlor-2-methyl-anthrachinon (Formel XXXII).

30 g umkrystallisiertes 2-Methyl-anthrachinon-1,4-dirhodanid wurden mit 300 cm³ konz. Salpetersäure oxydiert und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Die derart von Salpetersäure befreite Masse

wurde mit Wasser aufgenommen, vom Harz abfiltriert und mit 300 cm³ konz. Salzsäure versetzt. Die salzsaure Lösung der Disulfosäure wurde nun im Kolben zum Kochen erhitzt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 75 g Natriumchlorat versetzt. Nach Zugabe des Chlorates wurde noch ½—1 Stunde unter Rühren gekocht, dann abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Ausbeute 90% der Theorie. Schmelzpunkt des Rohproduktes 175°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde das Produkt als hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 185—186° erhalten.

0,0618 g Subst. gaben 0,0613 g AgCl

$C_{15}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 24,39 Gef. 24,53%

Das Dichlor-methyl-anthrachinon ist unlöslich in Äther, Petroläther, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, wenig löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, mässig löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigester, Aceton, Chloroform, Trichloräthylen, Ligroin und Anisol und gut löslich in Amylalkohol, Toluol, Xylol, Tetrachloräthan, Pyridin, Nitrobenzol und Eisessig. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe. Die Hydrosulfit-Küpe ist tief orangerot.

1,4-Dichlor-2-dibrommethyl-anthrachinon (Formel XXXIII).

10 g reines 1,4-Dichlor-2-methyl-anthrachinon wurden in 40 cm³ Nitrobenzol gelöst und bei 160° mit 5,5 cm³ Brom in 10 cm³ Nitrobenzol im Laufe von 6 Stunden versetzt. Dann wurde noch weitere 4 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Äther versetzt, abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 9,7 g vom Schmelzpunkt 172—175°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig blieb der Schmelzpunkt bei 180—181°.

0,1176 g Subst. gaben 0,1729 g Halogensilber

$C_{15}H_6O_2Cl_2Br_2$ Ber. Halogen 51,45 Gef. 51,30%

Das Dibromid krystallisiert in schönen gelben Nadeln. Es ist fast unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther, gut löslich in Aceton, Essigester, Benzol, Toluol, Xylol, Ligroin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol, Pyridin. In konz. Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich. Die Hydrosulfit-Küpe ist orangerot.

1,4-Di-p-toluolsulfamido-2-methyl-anthrachinon (Formel XXXV).

5 g 1,4-Dichlor-2-methyl-anthrachinon wurden mit 15 g p-Toluolsulfamid, 8 g wasserfreiem Natriumacetat und einer Spur Kupferacetat während 12 Stunden mit 50 cm³ Amylalkohol am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die auskrystallisierte Masse mit Alkohol versetzt und abgesogen. Nach gründlichem Auswaschen mit Alkohol zur Entfernung des überschüssigen Toluolsulfamids wurde das Produkt einige Zeit auf dem Wasserbad mit Wasser behandelt, um es von den beigegebenen Acetaten zu befreien. Darauf wurde abgesogen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute an braunem

Toluolsulfamido-derivat betrug 7,6 g; das sind 80% der Theorie. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes ist 204—205°.

Zur Analyse wurde es noch zweimal aus Amylalkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene orangegelbe Produkt hatte den Schmelzpunkt 206—207°.

0,0552 g Subst. gaben 0,0466 g $BaSO_4$

$C_{29}H_{24}O_6N_2S_2$ Ber. S 11,50 Gef. 11,59%

Das Di-toluolsulfamido-produkt ist unlöslich in Äther und Petroläther, schwerlöslich in Alkohol, Benzin, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und gut löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Amylalkohol.

Zur Überführung in 1,4-Diamino-2-methyl-anthrachinon[1]) wurden 2 g 1,4-Di-p-toluolsulfamido-2-methyl-anthrachinon in 20 cm^3 konz. Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die schwefelsaure Lösung auf Eis gegossen, wobei sich sofort das braune Sulfat des Diamins abschied, das sich dann bei weiterem Verdünnen und Erwärmen vollständig hydrolysierte und in das violette Diamin überging. Die Ausbeute betrug 0,9 g und war demnach quantitativ. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes war 242—243°; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig blieb er konstant bei 246—248°. Das Diamin ist demnach identisch mit dem von *Locher* und *Fierz* gefundenen (Smp. 247—248°).

[1]) Vergl. *Locher* und *Fierz*, Helv. **10**, 652 (1927).

VITA.

Ich, Emil Albert Merz von Basel und Luzern, Sohn des Emil Otto Merz, eidgenössischer Zollbeamter und der Anna, geb. Merz, wurde am 17. April 1900 in Basel geboren. Ich besuchte hier die Primar- und die Realschule. Im Jahre 1918 bestand ich an letzterer die Maturität und immatrikulierte mich darauf an hiesiger Universität.

Bis 1920 betrieb ich mehr allgemeine naturwissenschaftliche Studien (Physik, Chemie, Botanik und Zoologie), worauf ich Chemie zum Hauptgegenstand meines weiteren Studiums erwählte.

Anfangs Wintersemester 1922/23 bestand ich das anorganische und das physikalisch-chemische und im Sommersemester 1924 das organische Vorexamen.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli durchgeführt und im Herbst 1928 beendet.

Im Wintersemester 1925 erlangte ich durch die gütige Vermittlung von Herrn Prof. Ruggli die neugeschaffene Stelle eines Unterrichtsassistenten am Färberei-, Druckerei- und farbstoffanalytischen Laboratorium der Universität. Es möge mir gestattet sein, an dieser Stelle meinem hochverehrten Chef und Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, für seine Ratschläge, die er mir während meiner ganzen Arbeit gab, wie für sein während unserer gemeinsamen Arbeitsjahre mir stets entgegengebrachtes Vertrauen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, E. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, P. Ruggli, H. Rupe, O. Schüepp, G. Senn, K. Spiro, H. Veillon, L. Zehnder, H. Zickendraht, F. Zschokke.

Allen diesen Herren sei bestens gedankt.